

STABILITAS ZAT WARNA ANTOSIANIN BIJI KAKAO PADA BERBAGAI KONDISI KOPIGMENTASI

Stability of Cocoa Beans Anthocyanin Pigmen in Various Copigmentation Conditions

Justus Elisa Loppies, Khaerunnisa, Endang Sri Rejeki, Medan Yumas, dan Alfrida Lullung.S.

Balai Besar Industri Hasil Perkebunan
Jl. Prof. Dr. Abdurahman Basalamah No. 28, Makassar 90231
email: justusloppies@gmail.com

Abstract: Anthocyanins are classified as pigmented compounds found in cocoa beans. This compound has an unstable color and is easily degraded by acidity, lighting, temperature, oxidation and handling processes. To achieve stability, anthocyanins need to be controlled by the copigmentation method, ie by reacting the reinforcing material as copigment with anthocyanins so that they are not easily degraded. The material used for the copigmentation of the cocoa beans anthocyanin is gallic acid with a ratio of 1:0; 1:1; 1:2 dan 1:3 which was treated with a temperature of 60; 70; 80 and 90 °C for 30 minutes. The results showed that the anthocyanin extracts copigmented with gallic acid 1:2 and 1:3 can prevent the color instability at 60-70 °C. The copigmentation effect produces color with high intensity and stability compared to non-copigmented anthocyanins. The highest intensity is 0.336-0.387 at a temperature of 60-70 °C with a brightness (L^*) of 22.63 at a ratio of 1: 1. The dominant color is reddish (a^*) more than yellowish (b^*) occurs at a ratio of 1: 2 with a value of 12.37 and 8.6. The smallest color change (ΔE) is 66.93-67.15 at a ratio of 1: 1 and 1: 2.

Keywords: stability, anthocyanin pigments, cocoa beans, copigmentation.

Abstrak: Antosianin tergolong senyawa berpigmen yang terkandung dalam biji kakao. Senyawa ini memiliki warna yang tidak stabil dan mudah terdegradasi oleh faktor keasaman, pencahayaan, suhu, oksidasi maupun proses penanganan. Untuk mencapai kestabilan, antosianin perlu dikendalikan dengan metode kopigmentasi yaitu dengan mereaksikan bahan penguat sebagai kopigmen dengan antosianin agar tidak mudah terdegradasi. Bahan yang digunakan untuk kopigmentasi antosianin biji kakao adalah asam galat dengan rasio perbandingan 1:0; 1:1; 1:2 dan 1:3 yang diberi perlakuan suhu 60; 70; 80 dan 90 °C selama 30 menit. Hasil penelitian menunjukkan bahwa ekstrak antosianin yang dikopigmen dengan asam galat 1:2 dan 1:3 dapat mengatasi instabilitas warna pada suhu 60-70 °C. Efek kopigmentasi menghasilkan warna dengan intensitas yang tinggi dan stabil dibanding dengan antosianin yang tidak dikopigmentasi. Intensitas tertinggi adalah 0,336–0,387 pada suhu 60-70 °C dengan kecerahan (L^*) 22,63 pada rasio 1:1. Warna dominan adalah kemerahan (a^*) melebihi kekuningan (b^*) terjadi pada rasio 1:2 dengan nilai 12,37 dan 8,6. Pergeseran warna terkecil (ΔE) adalah 66,93–67,15 pada rasio 1:1 dan 1:2.

Kata Kunci: stabilitas, pigmen antosianin, biji kakao, kopigmentasi

PENDAHULUAN

Kestabilan dan intensitas warna merupakan faktor penentu terhadap ketertarikan dan kualitas suatu produk terutama produk pangan. Upaya untuk menghasilkan suatu produk melalui sentuhan warna agar lebih menarik sering membuat produsen menggunakan bahan pewarna sintetik yang memiliki intensitas warna yang kuat, lebih stabil dan murah. Permasalahan yang terjadi adalah beberapa kasus gangguan kesehatan

yang diakibatkan terlalu sering mengkonsumsi produk pangan atau minuman yang menggunakan pewarna sintetik. Efek karsinogenik yang ditimbulkan dari penggunaan pewarna sintetik menyebabkan konsumen cenderung beralih ke produk-produk yang menggunakan pewarna yang bersifat alami. Salah satu bahan pewarna alami yang berpotensi dijadikan alternatif pengganti bahan pewarna sintetik adalah antosianin.

Antosianin tergolong ke dalam pigmen larut air yang berperan sebagai pemberi warna bunga, buah dan daun pada berbagai jenis tanaman. Senyawa ini termasuk sub-tipe senyawa organik dari keluarga flavonoid, dan merupakan bagian dari kelompok senyawa yang lebih besar yaitu polifenol (Houghton dan Hendry, 2012). Senyawa ini bersifat amfoter yaitu dapat bereaksi dalam kondisi asam maupun basa. Dalam kondisi asam, antosianin membentuk warna merah dan dalam suasana basa membentuk warna ungu atau biru (De Man, 1997). Keragaman antosianin menyebabkan warna yang dihasilkanpun berbeda-beda, hal ini terkait dengan adanya perbedaan gugus pada struktur dasarnya (Brouillard, 1982).

Beberapa tanaman seperti anggur, teh, manggis telah diekstrak untuk mendapatkan pigmen antosianin sebagai pewarna pangan. Selain dari jenis-jenis tanaman tersebut, pigmen antosianin juga terdapat dalam jaringan tanaman kakao sehingga sangat potensial untuk dikembangkan sebagai sumber pewarna alami. Bagian tanaman kakao yang mengandung senyawa pigmen antosianin terdapat pada jaringan kulit buah dan biji. Biji kakao mengandung sekitar 5–18% senyawa polifenol seperti katekin dan antosianin, dengan kandungan antosianin sekitar 5% (Misnawi *et al.*, 2003)

Pemanfaatan antosianin dari biji kakao sebagai pewarna masih kurang diteliti dibanding dengan kulit buahnya, hal ini disebabkan karena biji kakao dinilai lebih ekonomis jika dimanfaatkan sebagai produk pangan terutama dalam bentuk produk intermediate seperti liquor dan bubuk dengan nilai jual yang lebih tinggi. Namun sebagai dasar untuk memanfaatkan antosianin dari biji kakao adalah fungsi pigmennya yang tidak sekedar sebagai bahan pewarna, tetapi merupakan senyawa fungsional yang memiliki fungsi kesehatan terutama pada makanan, minuman kesehatan dan produk farmasi dengan manfaat

yang lebih tinggi. Ekstraksi pigmen antosianin dari kakao telah dilakukan oleh (Sampebarra, 2018) dengan menggunakan etanol dan asam (asam asetat dan asam oksalat) pada suhu 40-60 °C, diperoleh pigmen antosianin yang belum stabil atau dengan intensitas warna yang masih lemah yaitu 0,158-0,207.

Ketidakstabilan pigmen antosianin dipengaruhi oleh beberapa faktor antara lain: pH, temperatur, keberadaan oksigen (O₂) dan H₂O₂ dan cahaya (Basuki *et al.*, 2005 dalam Samber *et al.*, (2013)). Pigmen antosianin memiliki intensitas yang kuat dalam kondisi asam, tetapi terdegradasi dan tidak berwarna dengan adanya cahaya, kenaikan suhu dan oksidasi (Delgado-Vargas dan Paredes-Lopez, 2002; Nusantara *et al.*, 2017), Lydia *et al.* (2001), (Siregar dan Nurlela, 2011).

Kopigmentasi antosianin merupakan solusi untuk mempertahankan kestabilan antosianin pada berbagai kondisi perlakuan maupun dalam aplikasinya ke berbagai produk industri. Beberapa metode yang digunakan untuk melakukan kopigmentasi antosianin antara lain: dengan mengkombinasikan senyawa lain atau antara senyawa pigmen itu sendiri, sehingga membentuk suatu ikatan atau formulasi baru dengan sifat-sifat yang lebih stabil. Mekanisme interaksinya dapat terjadi melalui ikatan intermolekul, intramolekul, kompleks dengan logam atau antar molar senyawa itu sendiri (Castañeda-Ovando *et al.*, 2009).

Upaya untuk meningkatkan kestabilan pigmen antosianin dalam riset ini adalah dengan menggunakan metode kopigmentasi yaitu suatu metode penataan atau formulasi pigmen antosianin dengan asam galat untuk menghasilkan suatu sediaan zat warna yang lebih stabil dan lebih mudah diaplikasikan. Penggunaan asam galat sebagai bahan kopigmen antosianin berkaitan dengan gugus hidroksil dengan elektron bebas yang berlebihan

sehingga memungkinkan terjadinya transfer elektron ke molekul antosianin yang kekurangan elektron sehingga membentuk keseimbangan elektron (Castañeda-Ovando *et al.*, 2009). Selain itu, asam galat juga berperan dalam menciptakan keasaman yang kuat sehingga antosianin yang terkopigmentasi menjadi lebih stabil.

Penelitian ini bertujuan untuk mengungkapkan penyebab dan upaya untuk mengatasi instabilitas pigmen antosianin melalui penguatan intensitas warna dan tingkat kecerahan pigmen antosianin dari biji kakao menggunakan metode kopigmentasi.

METODOLOGI

Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan antara lain neraca analitik, alat-alat gelas laboratorium, *rotary vacuum evaporator*, oven, penangas air (*Thermostatic waterbath*, model HWS-24, merek Drawell, buatan Shanghai), pH meter, cawan penguap, *spray dryer*, *ultra turrax* digital, model T25D buatan Jerman, *hot plate* (Thermo, model No: SP88857105 merek Cimarec, buatan China), *magnetic stirrer* dan mixer.

Bahan-bahan yang digunakan untuk kopigmentasi pigmen antosianin terdiri dari: biji kakao kering tanpa fermentasi dengan kadar air 12%, etanol 96%, asam galat ($C_7H_6O_5$) dengan tingkat kelarutan 1,1 g/100 ml air, dan aquadest.

Metode

Penelitian ini dilaksanakan dengan metode percobaan pada skala laboratorium. Kegiatan penelitian dilaksanakan melalui kajian beberapa literatur, pelaksanaan penelitian yang meliputi: ekstraksi, reformulasi dengan metode kopigmentasi, enkapsulasi pigmen antosianin, dan analisis sifat-sifat produk.

Tahapan Pelaksanaan Penelitian

Pelaksanaan penelitian dilakukan dalam tiga tahap yaitu: 1) penyiapan

massa kakao, 2) ekstraksi antosianin dari massa kakao, dan 3) kopigmentasi antosianin dengan asam galat.

Penyiapan Massa Kakao

Pada tahap ini, biji kakao kering tanpa fermentasi dengan kadar air sekitar 12% dan kadar lemak sekitar 50%, dihancurkan hingga membentuk *liquor* dengan ukuran sekitar 20 μ m, selanjutnya *liquor* dikempa pada tekanan 400 kg/cm² menggunakan *hidraulic press* pada suhu 65 °C yang bertujuan untuk mengeluarkan sejumlah lemak dari massa kakao, sehingga diperoleh hasil kempa yang disebut bungkil atau *cake* dengan kandungan lemak sekitar 15%. Bagian bungkil atau *cake* ini merupakan sediaan dari hasil olahan biji kakao yang akan digunakan sebagai sumber penghasil antosianin.

Ekstraksi Antosianin

Ekstraksi antosianin dilakukan dengan cara maserasi massa kakao dalam bentuk bungkil atau *cake* menggunakan etanol 96%. Proses maserasi dilakukan dengan cara merendam satu bagian massa kakao ke dalam 1,5 bagian etanol 96% dan kemudian disimpan selama 24 jam. Pada akhir maserasi diperoleh bagian cairan berwarna merah tua dan selanjutnya dipekatkan menggunakan alat *rotary vacuum evaporator* dengan tujuan untuk menguapkan sejumlah air dan etanol sehingga diperoleh massa pigmen cair berwarna merah pekat.

Kopigmentasi Antosianin

Kopigmentasi antosianin dilakukan secara intermolekul yaitu dengan menambahkan bahan yang mengandung gugus hidroksil seperti asam galat ke dalam pigmen antosianin. Kopigmentasi dilakukan dengan mencampurkan asam galat ke dalam pigmen antosianin dengan rasio perbandingan molar 1:1, 1:2, 1:3 dengan kontrol tanpa asam galat (1:0). Hasil kopigmentasi kemudian dipanaskan pada suhu 60, 70, 80 dan 90 °C selama 30 menit.

Pengujian Pigmen Antosianin

Parameter uji yang dilakukan untuk mengevaluasi hasil kopigmentasi pigmen antosianin meliputi analisis intensitas warna dengan metode spektrofotometer UV-VIS, tingkat kecerahan dan warna pigmen dengan metode chromameter.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Intensitas Warna

Intensitas warna merupakan salah satu parameter yang ditentukan berdasarkan panjang gelombang. Pentingnya pengukuran intensitas warna suatu bahan sediaan seperti antosianin berkaitan dengan aplikasi berkelanjutan terhadap barang atau produk yang akan diberi warna sehingga sifat-sifat yang dimiliki dari suatu sediaan zat warna dapat diketahui sehingga dapat disesuaikan dengan peruntukannya.

Hasil analisis sediaan zat warna antosianin dari biji kakao yang dikopigmen dengan asam galat pada berbagai suhu (Gambar 1) menunjukkan bahwa pada suhu 60-90 °C terdapat perbedaan intensitas warna antosianin yang sangat kecil diantara perlakuan rasio molar antosianin dibanding asam galat 1:1, 1:2 dan 1:3. Intensitas warna ketiga rasio ini masih lebih tinggi dibanding dengan rasio antosianin yang tidak diberi perlakuan kopigmentasi. Hal ini menunjukkan bahwa daya absorpsi warna antosianin telah mencapai batas optimum dan stabil hingga mencapai suhu pemanasan 90 °C. Berbeda dengan antosianin yang tidak mengalami kopigmentasi dimana, pada suhu 70 °C mulai terjadi degradasi hingga suhu 90 °C yang berakibat pada penurunan intensitas warna. Fenomena ini dijelaskan oleh Markakis (1982) bahwa, penurunan stabilitas warna antosianin disebabkan oleh dekomposisi antosianin dari bentuk aglikon menjadi kalkon yang tidak berwarna dimana pada suhu tinggi, ikatan glikosidik antosianin mengalami hidrolisis yang menghasilkan aglikon yang bersifat tidak

stabil. Selain itu, ketidakstabilan antosianin pada perlakuan kontrol menunjukkan ketidakseimbangan pH dan susunan elektron sehingga menjadi labil ketika diberi atau tanpa perlakuan panas.

Kestabilan intensitas warna pada rasio antosianin yang diberi penguatan dengan bahan kopigmen menunjukkan bahwa telah terjadi keseimbangan pemenuhan kekurangan elektron oleh asam galat sebelum pemanasan. Interaksi yang terjadi adalah pembentukan senyawa kompleks secara intermolekul sehingga kestabilan intensitas warna dapat dipertahankan selama pemanasan.

Penguatan pigmen antosianin oleh asam galat hanya bersifat pemenuhan kekurangan elektron pada antosianin yang sangat mudah terdegradasi oleh keasaman (pH), cahaya dan terutama oleh interaksi nukleofilik air yang terjadi secara intermolekul. Pada kasus ini, perlakuan dengan suhu 60-90 °C pada antosianin yang telah distabilkan dengan asam galat menyebabkan terjadinya degradasi sebagai akibat hidrolisis pada ikatan glikosidik antosianin.

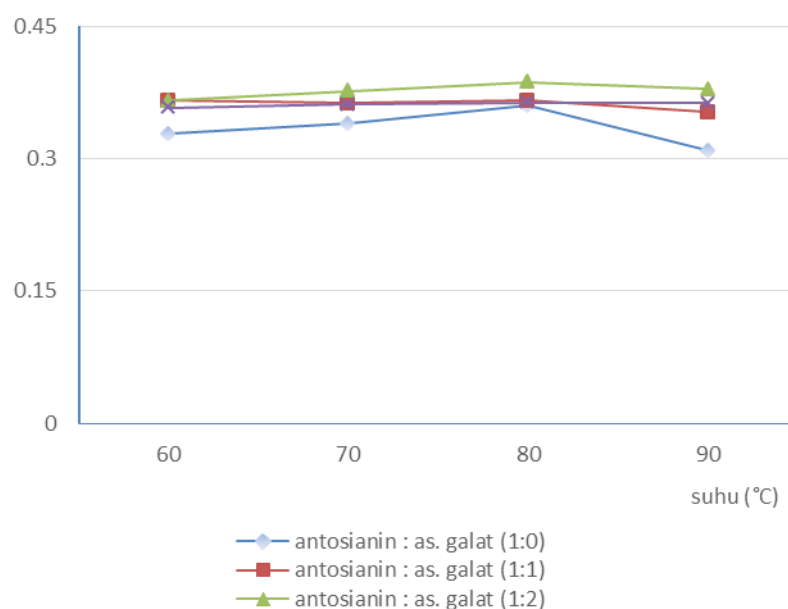
Sediaan zat warna antosianin yang dihasilkan dari penelitian ini telah melengkapi penelitian sebelumnya oleh Sampebarra (2018) yang melakukan ekstraksi etanol antosianin dari bahan yang sama dengan perlakuan suhu 40-60 °C dan menggunakan asam asetat dan asam oksalat pada pH 2-4. Hasil intensitas warna yang diperoleh rata-rata berkisar antara 0,158-0,207, sedangkan pada penelitian ini diperoleh rata-rata nilai intensitas warna pada berbagai perlakuan adalah 0,309-0,387. Hal ini menunjukkan bahwa, kopigmen antosianin dengan asam galat mampu membentuk kompleks intermolekul secara seimbang dan sempurna walaupun diproses dengan suhu di atas 60 °C.

Tingkat Kecerahan dan Warna Pigmen Antosianin pada Berbagai Rasio Kopigmentasi

Parameter tingkat kecerahan dan warna parameter ditentukan berdasarkan pantulan cahaya oleh permukaan sampel yang meliputi nilai tingkat kecerahan (L^*), tingkat kemerahan (a^*), tingkat kekuningan (b^*) dan tingkat perubahan warna secara keseluruhan (E) (Hutching, 1999).

Hasil analisis tingkat kecerahan antosianin yang dikopigmentasi dengan

asam galat menunjukkan perbedaan yang tidak mencolok diantara rasio perbandingan molar bahan kopigmen 1:1, 1:2 dan 1:3 (Gambar 2). Tampaknya pada rasio 1:2, menunjukkan tingkat kecerahan yang lebih tinggi dari perbandingan rasio lainnya, namun secara umum rata-rata tingkat kecerahan dari ketiga rasio tersebut hampir sama dan ketiga rasio ini memiliki nilai kecerahan yang lebih kuat dibanding dengan tingkat kecerahan pada perlakuan kontrol (rasio 1:0).



Gambar 1. Intensitas warna pigmen antosianin dari berbagai konsentrasi bahan kopigmen dan suhu.

Secara kromatik, spesifikasi warna yang dominan adalah tingkat kemerahan (a^*) dan tingkat kekuningan (b^*) juga dihasilkan oleh rasio 1:1, 1:2 dan 1:3. Hal ini menunjukkan bahwa kopigmentasi asam galat mampu memberikan efek yang kuat terhadap warna dasar kemerahan sampai kekuningan pada pigmen antosianin biji kakao.

Hal ini didukung oleh hasil pengukuran terhadap perubahan nilai warna secara keseluruhan (ΔE) (Gambar 3) dimana nilai total warna

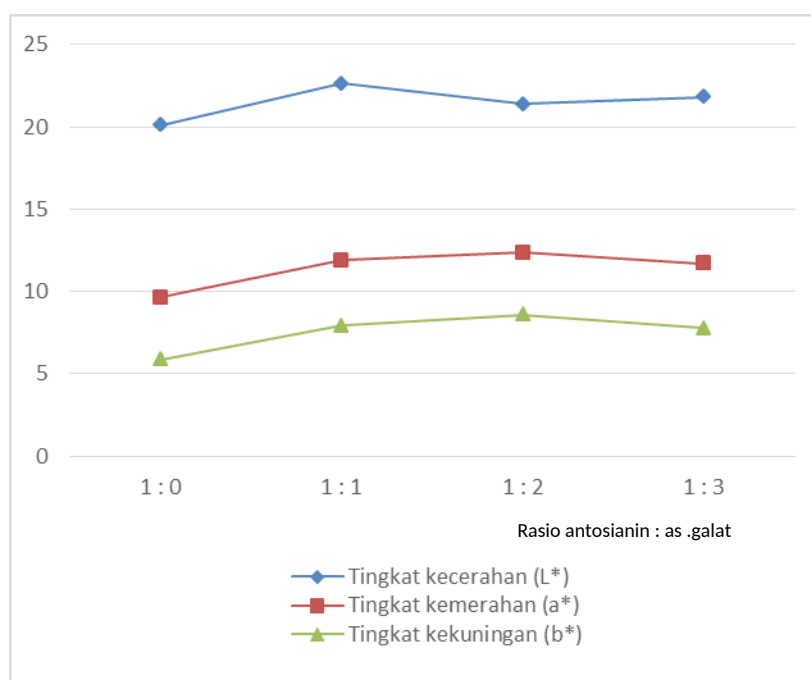
menunjukkan pola penurunan atau lebih rendah dari rasio kontrol. Hal ini menunjukkan bahwa telah terjadi pergeseran warna yang mencolok pada antosianin yang tidak diberi perlakuan kopigmentasi dengan asam galat dibanding dengan rasio lainnya.

Hunter (1952) dalam Hutching (1999), nilai “E” merupakan atribut nilai warna yang menjadi parameter terjadinya perubahan warna secara keseluruhan, dimana semakin tinggi nilai “E” menunjukkan semakin besar terjadi perubahan warna dan sebaliknya, nilai

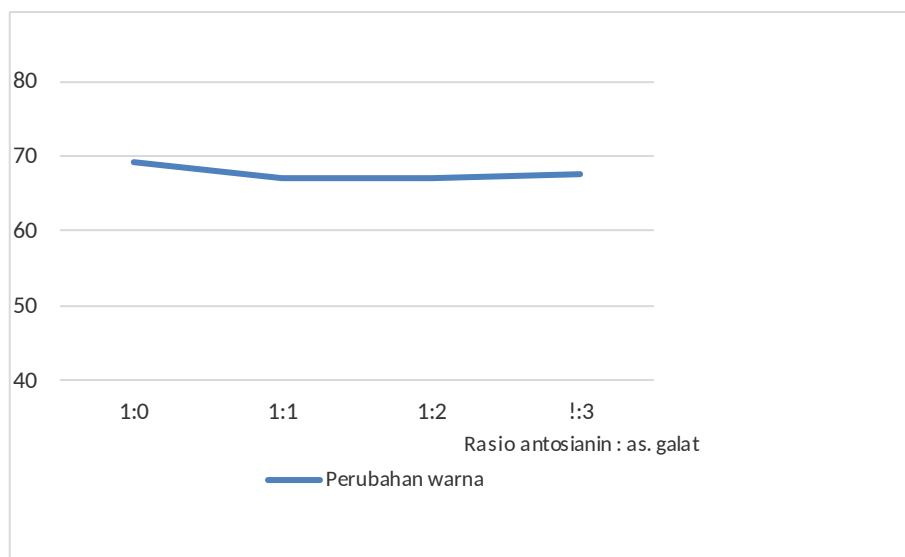
“E” yang rendah menunjukkan kecil terjadinya perubahan warna (lebih stabil). Dari kriteria ini dapat diungkap hasil analisis (Gambar 4), bahwa kopigmentasi asam galat mampu mengatasi efek pergeseran warna sebagai penyebab instabilitas antosianin. Secara umum dapat dinyatakan bahwa antosianin yang dihasilkan dari kopigmen asam galat dapat memberikan efek warna dan kecerahan yang tinggi dibanding dengan antosianin dengan tanpa kopigmen.

Fenomena kestabilan antosianin oleh interaksi dengan asam galat terjadi

karena adanya pembentukan senyawa kompleks melalui mekanisme interaksi transfer elektron bebas atom oksigen pada gugus fenol atau karboksilat pada asam galat dengan molekul antosianin. Akibat yang ditimbulkan dari mekanisme ini adalah terjadinya tumpang tindih orbital elektron yang menyebabkan antosianin bersifat hidrofobik. Sifat hidrofobik ini menjadikan antosianin sulit terdegradasi oleh akibat interaksi dengan molekul air (Ferreira da Silva *et al.*, 2005); (Trouillas *et al.*, 2016) dalam Nusantara *et al.*, (2017).



Gambar 2. Tingkat kecerahan (L*) dan warna (a* dan b*) antosianin dari berbagai rasio molar bahan kopigmen



Gambar 3. Tingkat perubahan warna antosianin dari berbagai rasio molar bahan kopigmen

Tingkat Kecerahan dan Warna Antosinin pada Berbagai Suhu

Hasil analisis kecerahan warna antosianin (Gambar 4) menunjukkan pola penurunan yang tidak mencolok dari berbagai perlakuan kopigmentasi. Walaupun mengalami perbedaan secara tidak signifikan, efek degradasi suhu terhadap tingkat kecerahan warna antosianin terjadi pada suhu 70-80 °C dan kembali stabil pada suhu 90 °C. Intensitas yang paling stabil dihasilkan oleh antosianin yang kopigmen dengan rasio perbandingan molar 1:1 disusul rasio 1:2, 1:3 dan rasio 1:4.

Melemahnya intensitas warna antosianin dengan rasio kopigmen 1:1 pada suhu 70 °C menunjukkan terjadinya degradasi pigmen antosianin sebagai akibat belum optimalnya pemenuhan kebutuhan elektron bebas dari asam galat ke molekul antosianin yang berkekurangan elektron, sehingga terjadi ketidakseimbangan untuk membentuk kompleks ikatan antara kedua molekul yang mengalami kopigmentasi. Hal ini didukung oleh pernyataan Castañeda-Ovando *et al.* (2009) bahwa penggunaan asam galat sebagai penstabil antosianin berkaitan dengan gugus hidroksil dengan elektron

yang berlebihan sehingga hal ini memungkinkan terjadinya transfer elektron dari asam galat dengan elektron bebasnya ke flavilium pada antosianin yang kekurangan elektron sehingga membentuk keseimbangan elektron. Selain itu, suhu yang tinggi dapat menyebabkan degradasi kompleks antosianin yang terkopigmentasi sehingga menghasilkan senyawa kalkon dan turunannya yang tidak berwarna (Cai *et al.*, 1990); (Wilska-Jeszka dan Korzuchowska, 1996).

Kestabilan intensitas warna pada rasio kopigmentasi 1:2, 1:3 dan 1:4 menunjukkan bahwa telah terjadi keseimbangan elektron antara kedua molekul antosianin dan asam galat yang terkopigmentasi sehingga membentuk ikatan kompleks yang lebih kuat. Selain itu, perlakuan dengan rasio perbandingan asam galat yang berlebihan akan berdampak pada perubahan tingkat keasaman antara kedua molekul yang terkopigmentasi, dimana sifat keasaman yang terbentuk semakin kuat sehingga menyebabkan intensitas warna dari perlakuan ini menjadi lebih stabil bila berada pada suhu 70-90 °C.

Antosianin yang terkopigmentasi dalam suasana asam lemah akan lebih mudah terdegradasi yang menyebabkan penurunan intensitas warna. Warna merah antosianin akan berkurang pada suasana asam lemah, dan bentuk yang paling stabil adalah dalam bentuk ion flavilium pada pH rendah (Brouillard, 1982). Walaupun tidak dilakukan perlakuan pH dalam penelitian ini, namun rasio pemberian asam galat sudah menunjukkan kuat lemahnya keasaman dari masing-masing perlakuan kopigmentasi.

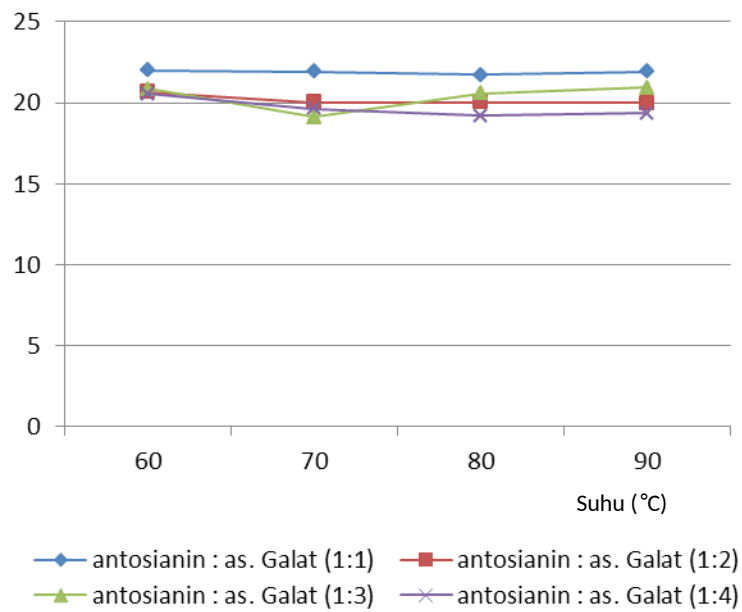
Data analisis tingkat kekuatan warna antosianin (Gambar 5) menunjukkan terjadi peningkatan warna merah (a^*) pada rasio 1:1 dan 1:4 yang diberi perlakuan suhu 70 °C, sedangkan kedua rasio lainnya (1:2 dan 1:3) mengalami penurunan. Secara umum, keempat rasio perbandingan antosianin asam galat mengalami penurunan warna pada suhu 80–90 °C. Hal ini dapat diduga bahwa pada rasio kopigmentasi 1:1 terjadi degradasi tingkat kecerahan (L^*) antosianin yang berakibat pada timbulnya residu pigmen warna merah sehingga menyebabkan tingkat kekuatan warna merah (a^*) lebih kuat dibanding dengan tingkat kecerahannya (*) (Gambar 4 dan 5). Sedangkan pada rasio 1:4, terbentuk suasana keasaman yang semakin kuat yang disebabkan oleh porsi asam galat dengan rasio yang lebih besar dibanding dengan rasio lainnya. Akibat yang ditimbulkan adalah terjadi peningkatan efek warna merah (a^*) disertai dengan

intensitas yang stabil (L^*) pada suhu 70 °C. Menurut Brouillard (1982), pada suasana asam lemah warna antosianin akan berkurang dan sebaliknya pada suasana asam kuat antosianin berada dalam bentuk kation flavilium yang lebih stabil. Selanjutnya ketika keasaman lemah akan terjadi deprotonisasi dan hidrasi kation flavilium pada antosianin, transformasi stabilitas pigmen yang menyebabkan antosianin tidak stabil (Bridgers *et al.*, 2010). Kondisi ini terjadi pada perlakuan kopigmentasi dengan rasio perbandingan asam galat yang rendah ditunjang dengan perlakuan suhu yang tinggi menyebabkan penurunan tingkat warna antosianin.

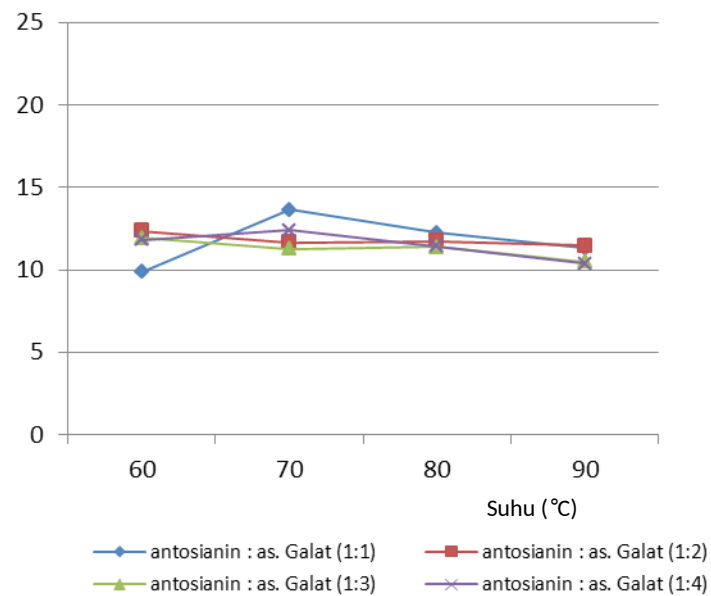
Hasil pengukuran tingkat warna dengan efek kekuningan (b^*) (Gambar 6), diperoleh pola peningkatan warna terjadi pada suhu 70 °C dan mulai menurun pada perlakuan suhu 80–90 °C.

Pada suhu 60 °C, rasio 1:2, 1:3 dan 1:4, menunjukkan tingkat warna dengan efek kekuningan (b^*) lebih dominan dibanding dengan rasio 1:1, namun ketiga rasio ini kembali mengalami penurunan secara drastis pada suhu 70–80 °C.

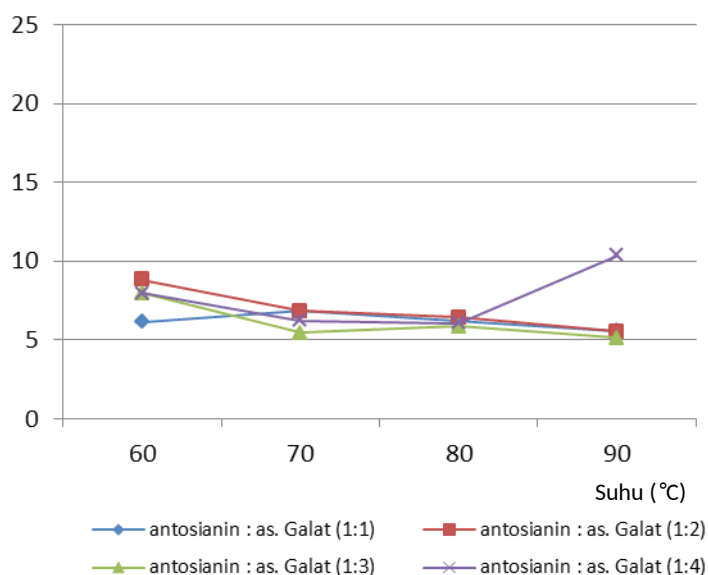
Fenomena ini menunjukkan bahwa efek kopigmentasi antosianin dipengaruhi oleh rasio asam galat yang berperan menentukan kestabilan antosianin pada suhu tertentu melalui pengaturan keseimbangan elektron untuk membentuk ikatan kompleks maupun suasana keasaman bahan yang dikopigmentasi.



Gambar 4. Tingkat kecerahan warna antosianin pada berbagai perlakuan rasio antosianin: asam galat dan suhu



Gambar 5. Efek warna kemerahan antosianin pada berbagai perlakuan rasio antosianin: asam galat dan suhu



Gambar 6. Efek warna kekuningan (b^*) antosianin pada berbagai perlakuan rasio antosianin: asam galat dan suhu.

SIMPULAN

Hasil penelitian menunjukkan bahwa kopigmentasi antosianin dengan asam galat pada suhu 60–70 °C dengan rasio perbandingan molar 1:2 dan 1:3 dapat mengatasi instabilitas intensitas warna maupun perubahan warna antosianin. Efek kopigmentasi menghasilkan warna dengan intensitas yang tinggi dan stabil dibanding dengan antosianin yang tidak dikopigmentasi.

Intensitas tertinggi warna antosianin adalah 0,336–0,387 pada suhu 60–70 °C dengan kecerahan (L^*) 22,63 pada rasio 1:1. Warna dominan adalah kemerahan (a^*) melebihi kekuningan (b^*) terjadi pada rasio 1:2 dengan nilai 12,37 dan 8,6. Pergeseran warna terkecil (ΔE) adalah 66,93–67,15 pada rasio 1:1 dan 1:2.

Kopigmentasi pada suhu di atas 70 °C menghasilkan efek warna yang lebih kuat dibanding dengan intensitas dan tingkat kecerahan pigmen antosianin.

DAFTAR PUSTAKA

1. Brouillard, R. 1982. *Chemical structure of anthocyanins* (Vol. 1). Academic Press: New York.
2. Cai, Y., Lilley, T. H., and Haslam, E. 1990. Polyphenol–anthocyanin copigmentation. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 5, 380–383.
3. Castañeda-Ovando, A., de Lourdes Pacheco-Hernández, M., Páez-Hernández, M. E., Rodríguez, J. A., and Galán-Vidal, C. A. 2009. Chemical studies of anthocyanins: A review. *Food Chemistry*, 113(4), 859–871.
4. De Man, J. M. 1997. Kimia makanan edisi kedua. *Penerbit ITB. Bandung*.
5. Delgado-Vargas, F., and Paredes-Lopez, O. 2002. *Natural colorants for food and nutraceutical uses*. CRC press.
6. Ferreira da Silva, P., Lima, J. C., Freitas, A. A., Shimizu, K., Maçanita, A. L., and Quina, F. H. 2005. Charge-transfer complexation as a general phenomenon in the copigmentation of anthocyanins. *The Journal of Physical Chemistry A*, 109(32), 7329–7338.
7. Houghton, J. D., and Hendry, G. A. F. 2012. *Natural Food Colorants*. Springer Science & Business Media.
8. Hutching, J. B. 1999. *Food Color and Appearance Chapman and Hall Food Science Book*. Aspen Publishers, Inc., Gaithersburg, Maryland.
9. Lydia, Widjanarko, S. B., Susanto, T.

2001. Ekstraksi dan Karakterisasi Pigmen dari Kulit Buah Rambutan (*Nephelium lappaceum*) var. Binjai. Jurnal Teknologi Pangan dan Gizi. 2(1): 1 – 6.
10. Markakis, P. 1982. *Stability of anthocyanins in foods* (Vol. 163). Academic Press, New York.
11. Misnawi, J. S., Jamilah, B., and Nazamid, S. 2003. Effects of Cocoa Liquor Roasting on Polyphenol Content, Hydrophobicity and Astringency. *ASEAN Food Journal*, 12(2), 103–114.
12. Nusantara, Y. P., Lestario, L. N., and Martono, Y. 2017. Pengaruh Penambahan Asam Galat sebagai Kopigmen Antosianin Murbei Hitam (*Morus nigra* L.) Terhadap Stabilitas Termal. *Agritech*, 37(4), 428–436.
13. Samber, L. N., Semangun, H., and Prasetyo, B. 2013. Karakteristik Antosianin sebagai Pewarna Alami. *Proceeding Biology Education Conference: Biology, Science, Enviromental, and Learning*, 10(3), 68–71.
14. Sampebarra, A. L. 2018. Karakteristik Zat Warna Antosianin dari Biji Kakao Non-fermentasi sebagai Sediaan Zat Warna Alam. *Jurnal Industri Hasil Perkebunan*, 13(1), 63–70.
15. Siregar, Y. D. I., dan Nurlela, N. 2011. Ekstraksi dan Uji Stabilitas Zat Warna Alami dari Bunga Kembang Sepatu (*Hibiscus rosa-sinensis* L) dan Bunga Rosela (*Hibiscus sabdariffa* L). *Jurnal Kimia VALENSI*, 2(3).
16. Trouillas, P., Sancho-Garcia, J. C., De Freitas, V., Gierschner, J., Otyepka, M., and Dangles, O. 2016. Stabilizing and Modulating Color by Copigmentation: Insights from Theory and Experiment. *Chemical Reviews*, 116(9), 4937–4982.
17. Wilska-Jeszka, J., and Korzuchowska, A. 1996. Anthocyanins and Chlorogenic Acid Copigmentation-Influence on The Colour of Strawberry and Chokeberry Juices. *Zeitschrift Für Lebensmittel-Untersuchung Und Forschung*, 203(1), 38–42.